

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-331302  
(43)Date of publication of application : 14.12.1993

---

(51)Int. Cl. C08J 5/18  
B32B 1/02  
B32B 15/08  
C08J 5/12  
C08L 67/02

---

---

(21)Application number : 04-142703 (71)Applicant : TEIJIN LTD  
(22)Date of filing : 03.06.1992 (72)Inventor : NANHEI YUKIHIKO  
IZUMI GEN  
KUBO KOJI  
MURAKAMI YOJI  
ONO MASAYOSHI

---

(54) TRANSPARENT FILM FOR LAMINATING TO METAL CAN LID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a transparent film which is laminated on the lid of a metal can, particularly on its outside and does not suffer retort blushing.

CONSTITUTION: The film consists of a polyester composition which comprises a polyester containing an ethylene terephthalate unit as a major repeating unit and another polyester containing a butylene terephthalate unit as a major repeating unit. The composition has a crystallization temp. of 65-120° C, a second-order transition temperature of 40° C or higher, and a melting point of 260° C or lower.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.1998

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of

rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3020731

[Date of registration] 14. 01. 2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-331302

(43) 公開日 平成5年(1993)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 3 2 B 1/02		7016-4F		
15/08	1 0 4	7148-4F		
C 0 8 J 5/12	C F D	9267-4F		
C 0 8 L 67/02	L P D	8933-4J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-142703

(22) 出願日 平成4年(1992)6月3日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 南平 幸彦

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝  
人株式会社相模原研究センター内

(72) 発明者 泉 弦

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝  
人株式会社相模原研究センター内

(72) 発明者 久保 耕司

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝  
人株式会社相模原研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム

(57) 【要約】

【目的】 金属缶のレトルト殺菌処理時に白斑（レトルトブラッシング）の発生がなく、金属缶蓋、特にその外面に貼合せ被覆している透明フィルムを提供する。

【構成】 エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物からなり、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～120℃、二次転移点が40℃以上、融点が260℃以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(I)とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(II)とを配合したポリエステル組成物からなり、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～120℃、二次転移点が40℃以上、融点が260℃以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【請求項2】 金属缶蓋外面を貼合せ被覆している請求項1記載の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

【請求項3】 エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(I)とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(II)とを配合したポリエステル組成物からなり、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～120℃、二次転移点が40℃以上、融点が260℃以下であり、フィルムの面配向係数が0.1以上であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムに関し、更に詳しくは金属缶レトルト時に白斑の発生しない金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】コーヒー、紅茶などの各種飲料及び食品用の金属缶は、通常、レトルト殺菌処理を行うが、この処理時に缶に陰圧がかかる。この陰圧は缶変形をもたらすことがあるため、金属缶は厚さの厚いティンフリースチールなどで作られる。かかる金属缶は、通常、製造の容易さの点から、缶胴及び天地蓋からなるスリーピース缶、又は缶胴と蓋よりなるツーピース缶として形成される。

【0003】一方、金属缶の腐食を防止するために、従来の塗装に代えて熱可塑性樹脂フィルムを缶表面に貼合せ被覆することが試みられており、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するとして注目され、これをベースとしたいいくつかの提案がされている。すなわち、

(A) 二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを低融点ポリエステルの接着層を介して金属板にラミネートし、製缶材料として用いる(特開昭56-10451号、特開平1-192546号)。

(B) 非晶性もしくは極めて低結晶性の芳香族ポリエステルフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる(特開平1-92545号、特開平2-57339号)。

(C) 低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし、製缶材料として用いる(特開昭64-22530号)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる従来のポリエステルフィルムを融着積層させた、スリーピース缶の天地蓋では、レトルト殺菌処理(通常120～130℃のスチーム処理)時に、該缶の地蓋に水滴が付着し、積層時に熔融して非晶状態となったフィルムまたはその表面層が該水滴付着部分で結晶化して、白斑が発生する。この現象は、レトルトブラッシングと呼ばれるが、商品の美観を害するため、非常に嫌われており、このような現象の起こらないフィルム、中でも天地蓋外面被覆のフィルムの開発が強く望まれている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このようなレトルトブラッシングが起こらない金属缶蓋貼合せ被覆ポリエステルフィルムを開発すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(I)とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル(II)とを配合したポリエステル組成物からなり、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65～120℃、二次転移点が45℃以上、融点が260℃以下であることを特徴とする金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムである。

【0007】本発明においてポリエステル(I)は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはブタンジオール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができるが、結晶性ポリエステルであることが好ましい。

【0008】また、本発明においてポリエステル(II)は、ブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーでの共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示でき、また共重合アルコール成分としてはエチレングリコール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジ

ール、シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0009】ポリエステル(I)及びポリエステル(II)がコポリマーである場合の共重合成分の割合は、それらの種類にもよるが、結果として、後述する結晶化温度、二次転移点及び融点を満足するようにするのが好ましい。また、ポリエステル(I)とポリエステル(II)の配合割合も後述する結晶化温度、二次転移点及び融点を満足すれば、特に限定されるものではないが、加工性、耐熱性、耐衝撃性等の点で、ポリエステル(I) 80~30重量%、ポリエステル(II) 20~70重量%の割合で配合するのが好ましい。特にポリエステル(I) 70~40重量%、ポリエステル(II) 30~60重量%の割合で配合するのが好ましい。

【0010】本発明におけるポリエステル(I)及びポリエステル(II)は、それぞれその製法によって限定されることはない。たとえば、テレフタル酸、エチレングリコール及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法、或いはジメチルテレフタレート、エチレングリコール及び共重合成分をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法、が好ましく用いられる。ポリエステルの製造においては、必要に応じ、他の添加剤例えば、滑剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等も添加することができる。

【0011】本発明におけるポリエステル組成物には、通常4 $\mu$ m以下の滑剤を添加する。この滑剤は無機、有機系の如何を問わないが、無機系が好ましい。無機系滑剤としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機系滑剤としてはシリコーン粒子等が例示できる。滑剤の平均粒径が大きすぎる場合は、粗大粒子(例えば10 $\mu$ m以上の粒子)が起点となり、ピンホールを生じたり、場合によっては製膜時に破断するので、好ましくない。特に、平均粒径1.5 $\mu$ m以下の真球状シリカが好適である。

【0012】本発明の金属缶蓋貼合せ被覆フィルムは、上記ポリエステル(I)とポリエステル(II)とを配合したポリエステル組成物からなると共に、該ポリエステル組成物の結晶化温度が65~120℃、好ましくは80~110℃で、二次転移点が45℃以上、融点が260℃以下であることが必要である。

【0013】この結晶化温度が65℃未満では、製膜、特に二軸延伸が困難で破断し易くなる。一方、結晶化温度が120℃を越えると、レトルト殺菌処理時のポリマーの結晶化速度が遅く、結晶がゆっくり成長して大きくなるため、フィルムに白斑が生じ、レトルトブラッシングが悪化する。結晶化温度が65~120℃の範囲内のポリエステル組成物からなるフィルムを用いることによ

り、レトルト殺菌処理時のポリマーの結晶化速度が速く、フィルム中に微小結晶が多数生成し、その結果、白斑(レトルトブラッシング現象)が大幅に改善されると共に、製膜も容易である。

【0014】また、二次転移点が45℃未満の場合は、水分がフィルムを透過し易くなり、金属板に錆が発生するおそれが生ずる。更に、製膜時に粘着が発生し、取扱い性が悪化する。二次転移点は、通常45~70℃が適当である。

【0015】融点については、260℃を越えると、フィルムを金属板に融着積層させるときの接着性が低下するので不適当である。金属板への接着処理の容易さの点から、融点は240~260℃であることが好ましい。また、ポリエステル組成物は、ポリエステル(II)成分により、205~220℃の範囲に吸熱ピーク又は変曲点を有する。

【0016】ここで、ポリエステル組成物の融点は、Du Pont Instruments 910 DSCを用い、20℃/分の速度で昇温して、融解ピークを求めることにより測定する。また、結晶化温度、二次転移点及び吸熱ピーク又は変曲点は、20℃/分の速度で昇温して、290℃で3分間保持した後、急冷し再度20℃/分の速度で昇温して転移点、結晶化ピーク及び吸熱ピーク又は変曲点を求めることにより測定する。尚、サンプル量は約15mgとする。

【0017】ポリエステル組成物の重合度としては、製膜性を有する範囲内で、比較的低いものが結晶化速度が速く好ましい。

【0018】かかるポリエステル組成物を常法により溶融押出しダイから吐出してフィルム状に成形し、次いで二軸延伸熱固定して二軸配向フィルムとする。二軸配向の割合は、面配向係数が0.1以上となる範囲が好ましい。面積延伸倍率では9倍以上が好ましい。二軸配向フィルムはバランスタイプが好ましい。

【0019】ここで、面配向係数とは、以下の式により定義されるものである。

$$f = [(n_x + n_y) / 2] - n_z$$

上記式において、f:面配向係数、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ :それぞれ、フィルムの横、縦、厚さ方向の屈折率である。

【0020】なお、屈折率は以下のようにして測定する。アッペの屈折計の接眼側に偏光板アナライザーを取り付け、単色光NaD線で、それぞれの屈折率を測定する。マウント液はヨウ化メチレンを用い、測定温度は25℃である。

【0021】本発明の透明フィルムは、厚みが12~30 $\mu$ mであることが好ましい。

【0022】本発明の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムは前記二軸配向フィルムを金属板に貼合せて蓋を作ることとで形成されるが、該二軸配向フィルムを金属板に貼合

せるには、例えば、金属板を加熱しておき、フィルムを貼合わせた後、急冷し、金属板に接するフィルムの少なくとも表層部（薄膜部）を熔融非晶化して融着される方法などを用いることが好ましい。

【0023】本発明の透明フィルムは、スリーピース缶の天地蓋やツーピース缶の蓋に貼合せ被覆されているが、特に好ましくは該蓋の缶外面に貼合せ被覆されている。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0025】

【実施例1～8、比較例1～4】平均粒径1.5 $\mu$ mの真球状シリカを含有するポリエチレンテレフタレート（PET）とポリブチレンテレフタレート（PBT）とを、表1に示す割合で配合してポリエステル組成物を調整し、該ポリエステル組成物を280℃で熔融押出し、急冷固化して未延伸フィルムを得た。次いで、この未延\*

\*伸フィルムを表2に示す条件で縦延伸、横延伸し、続いて熱固定して厚み12 $\mu$ mの二軸配向フィルムを得た。

このフィルムの特性を表3に示す。

【0026】得られた二軸配向フィルムを、200℃に加熱したティンフリースチール（厚み250 $\mu$ m）に貼合せ、水冷した後、蓋を成形した。レトルトブラッシングの評価を行った。その結果は、表3に示す通りであった。

【0027】なお、レトルトブラッシングは下記の方法で評価した。フィルム積層金属板について130℃で30分間のレトルト処理を行い、外観の変化を観察する。

【0028】◎・・・外観変化なし

○・・・外観にかすかにくもりあり

×・・・白斑（ブラッシング）発生

××・・・白斑に加え表面にざらつき発生

【0029】

【表1】

	PET 重量(%)	PBT 重量(%)	結晶化温度 (℃)	二次転移点 (℃)	融点 (℃)
比較例1	80	20	128	65	255
実施例1	65	35	110	57	253
実施例2	55	45	93	49	253
実施例3	45	55	77	44	253
実施例4	42	58	69	40	253
比較例2	65	35	127	57	225
実施例5	65	35	107	45	228
実施例6	55	45	100	49	220
比較例3	35	65	55	35	253
実施例7	60	40	100	51	254
実施例8	60	40	105	51	254
比較例4	80	20	130	60	255

【0030】

【表2】

	縦延伸条件		横延伸条件		熱固定温度 (℃)
	温度(℃)	倍率	温度(℃)	倍率	
比較例1	95	3.5	95	3.5	190
実施例1	87	3.5	87	3.5	190
実施例2	79	3.5	79	3.5	190
実施例3	74	3.5	74	3.5	190
実施例4	70	3.5	70	3.5	190
比較例2	87	3.5	87	3.5	190
実施例5	75	3.5	75	3.5	190
実施例6	79	3.5	79	3.5	190
比較例3	65	-	65	-	-
実施例7	81	3.5	81	3.5	190
実施例8	81	3.5	81	3.5	190
比較例4	90	3.5	90	3.5	190

【0031】

\* \* 【表3】

	固有粘度 I V	屈折率				密度 g/cm <sup>3</sup>	レトルトブラッシング 評価
		n <sub>x</sub>	n <sub>y</sub>	n <sub>z</sub>	面配向係数		
比較例1	0.62	1.656	1.647	1.494	0.156	1.387	×
実施例1	0.67	1.652	1.645	1.498	0.153	1.365	○
実施例2	0.70	1.652	1.644	1.483	0.185	1.356	◎
実施例3	0.71	1.650	1.645	1.493	0.155	1.353	◎
実施例4	0.72	1.651	1.645	1.495	0.153	1.35	○
比較例2	0.67	1.650	1.644	1.498	0.151	1.355	×
実施例5	0.63	1.652	1.646	1.496	0.153	1.35	◎
実施例6	0.65	1.652	1.643	1.492	0.156	1.349	○
比較例3	0.72	-	-	-	-	-	製膜困難
実施例7	0.53	1.657	1.644	1.492	0.159	1.364	◎
実施例8	0.70	1.652	1.646	1.496	0.153	1.364	○
比較例4	0.66	1.655	1.645	1.493	0.157	1.397	××

【0032】なお、表中の固有粘度I Vは溶媒にO-クロロフェノールを用い、35℃で測定を行った。

【0033】表3の結果から、本発明のフィルムには、レトルトブラッシングが発生しないことがわかる。

【0034】

【発明の効果】本発明の金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムは、レトルト殺菌処理時に白斑（レトルトブラッシング）が発生せず、ボイドがなく、製品の外観を害することがない。

フロントページの続き

(72)発明者 村上 洋二

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝  
人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 小野 正義

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝  
人株式会社内